

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-70420

⑥ Int.Cl.⁴

C 08 G 63/76
C 08 L 69/00

識別記号

NPZ
LPS

庁内整理番号

7142-4J
6609-4J

⑬ 公開 昭和62年(1987)3月31日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全7頁)

⑭ 発明の名称 スルホン化ポリカーボネートの製造方法およびその難燃剤としての
使用法

⑮ 特 願 昭61-194139

⑯ 出 願 昭61(1986)8月21日

優先権主張 ⑰ 1985年8月22日 ⑱ 米国(US) ⑲ 768256

⑳ 発 明 者 ジョン・ベニー・イエーツ、サード
㉑ 発 明 者 デビッド・ジョン・スミス
㉒ 発 明 者 ジョン・ロバート・キヤンプベル
㉓ 出 願 人 ゼネラル・エレクトリック・カンパニー
㉔ 代 理 人 弁理士 生沼 徳二
アメリカ合衆国、ニューヨーク州、クリフトン・パーク、
フライアーズ・ゲート、47エー(番地なし)
アメリカ合衆国、ニューヨーク州、ハウエス・ケープ、ボ
ックス36ビー、アール・ディー・ナンバー1(番地なし)
アメリカ合衆国、ニューヨーク州、クリフトン・パーク、
ベツパー・ホロウ、41番
アメリカ合衆国、12305、ニューヨーク州、スケネクタデ
イ、リバーロード、1番

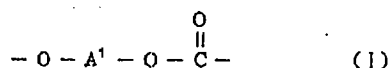
明 細 書

1. 発明の名称

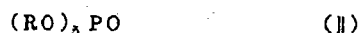
スルホン化ポリカーボネートの製造方法お
よびその難燃剤としての使用法

2. 特許請求の範囲

1. 次式:



(式中の A¹ は二価の芳香族炭化水素基である)
の構造単位を含む重合体をスルホン化することにあ
たり、上記重合体を三酸化イオウと次式:



(式中の R は低級アルキルまたは低級アリール基
である)のリン酸エステルとの錯体と反応させる
工程を含む上記重合体のスルホン化方法。

2. R が炭素原子数4個以下の直鎖アルキル基
である特許請求の範囲第1項記載の方法。

3. スルホン化重合体を非水性溶媒中で中和す

る工程を含む特許請求の範囲第2項記載の方法。

4. A¹ が次式:



(式中の A² および A³ はそれぞれ二価の単環芳香
族基であり、Y は1個または2個の原子で A² と
A³ を隔離する連結基である)を有する特許請求
の範囲第3項記載の方法。

5. 錯体中の三酸化イオウ対リン酸エステルの
モル比が2:1であり、反応温度が約10-50℃
の範囲にある特許請求の範囲第4項記載の方法。

6. R がエチルである特許請求の範囲第5項記
載の方法。

7. スルホン化重合体を少なくとも1種のβ-
ジケトンの金属塩と接触させることにより中和を
行う特許請求の範囲第6項記載の方法。

8. 金属が亜鉛またはカリウムである特許請求
の範囲第7項記載の方法。

9. 重合体の重量平均分子量が約10000 -
100000 の範囲にある特許請求の範囲第8項記

載の方法。

10. 重合体がポリカーボネートホモポリマーである特許請求の範囲第9項記載の方法。

11. A^2 および A^3 がそれぞれ *p*-フェニレンであり、Yがイソプロピリデンである特許請求の範囲第10項記載の方法。

12. β -ジケトンが2,4-ペンタンジオンである特許請求の範囲第11項記載の方法。

13. 主成分としての少なくとも1種の芳香族ポリカーボネートおよび少量の特許請求の範囲第10項記載の方法で製造したスルホン化重合体を含有する難燃性樹脂組成物。

14. ポリカーボネートがビスフェノールAポリカーボネートである特許請求の範囲第13項記載の組成物。

15. A^1 が次式：



(式中の A^2 および A^3 はそれぞれ二価の単環芳香族基であり、Yは1個または2個の原子で A^2 と A^3

(3)

れた1群の縮合重合体で、エンジニアリング樹脂として広範に使用されている。ポリエステル-ポリカーボネート、例えばポリカーボネート単位とビスフェノールA-テレフタル酸ポリエステル単位を含む重合体も使用されている。

アイオノマー、すなわちイオン置換基を含む重合体もよく知られており、多くの用途に用いられている。特に、数多くの芳香族重合体について、これらの重合体にアイオノマー、例えばスルホン化エラストマーおよび相溶化剤として主重合体に類似のアイオノマー芳香族重合体を配合することによつて、その耐衝撃性を改良できることが確かめられている。例えば欧州特許出願第136221号参照。

ポリカーボネートにスルホネート基を導入する方法は多数提案されている。例えば、米国特許第4403,087号および4446,860号に、ポリカーボネートをスルホネート置換フェノールおよびビスフェノールで末端封止することが記載されている。この方法は、スルホネート基の濃度が重

(5)

を隔離する連結基である)を有する特許請求の範囲第14項記載の組成物。

16. スルホン化重合体が亜鉛またはカリウム塩である特許請求の範囲第15項記載の組成物。

17. スルホン化重合体の重量平均分子量が約10,000-100,000の範囲にある特許請求の範囲第16項記載の組成物。

18. スルホン化重合体がポリカーボネートホモポリマーである特許請求の範囲第17項記載の組成物。

19. A^2 および A^3 がそれぞれ *p*-フェニレンであり、Yがイソプロピリデンである特許請求の範囲第18項記載の組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明はスルホン化ポリカーボネートの製造に関し、特にスルホン化ポリカーボネートを製造する改良方法に関する。

ポリカーボネート、例えば2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン〔以下「ビスフェノールA」〕のポリカーボネートは、よく知ら

(4)

合体鎖長に反比例するという事実から、固有の限定を受ける。三酸化イオウおよびクロロスルホン酸をポリカーボネートのスルホン化に用いることについても報告されている(例えば、米国特許第3,978,024号参照)が、一般に、この反応の結果は予測がつかず、かなりの量の架橋および/またはスルホン生成が起ることが確かめられている。他の方法、例えば界面重合混合物にスルホン化剤を添加する方法では、エマルジョンの生成がひどい。従つて、ポリカーボネートをスルホン化する新規な改良された方法の開発が望まれている。

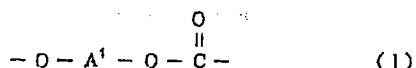
従つて、本発明の主要目的は、ポリカーボネート単位を含む重合体をスルホン化する改良された方法を提供することにある。

本発明の別の目的は、簡単にを行うことができかつ再現可能な手順により、多数のスルホン酸基をポリカーボネートに導入する方法を提供することにある。

他の目的は一部は自明であり、一部は以下の説明から明らかになるであろう。

(6)

本発明によれば、次式：



(式中の A^1 は二価の芳香族炭化水素基である) の構造単位を含む重合体をスルホン化することにより、上記重合体を三酸化イオウと次式：



(式中の R は低級アルキルまたは低級アリール基である) のリン酸エステルとの錯体と反応させる。

本発明の方法に用いる重合体中の A^1 成分としては、芳香族基、例えば *m*-フェニレン、*p*-フェニレン、 α, α' -ピフェニレン、ビス(α -フェニレン)メタン、 $2, 2'$ -ビス(α -フェニレン)プロパン[ビスフェノール A から誘導]および同様の基、例えば米国特許第 4, 274, 388 号に名称もしくは式(一般式または特定の式)で開示されたジヒドロキシ化合物に対応する基がある。非炭化水素部分を含む基も包含される。非炭化水

(7)

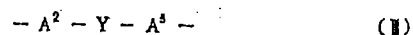
素およびアリル)、ハロ(特にクロロおよび/またはブromo)、ニトロ、アルコキシなどがある。非置換フェニレン基が好ましい。 A^2 および A^3 両方が *p*-フェニレンであるのが好ましいが、両方が *o*-または *m*-フェニレンであつても、片方が *o*-または *m*-フェニレンで、他方が *p*-フェニレンであつてもよい。

連結基 Y は、1 個または 2 個の原子、好ましくは 1 個の原子で A^2 を A^3 から隔てる基である。これは大抵の場合炭化水素基で、特に飽和基、例えばメチレン、シクロヘキシルメチレン、 $2, 2'$ -[$2, 2'$ -] - ビシクロヘプチルメチレン、エチレン、 $2, 2'$ -プロピレン、 $1, 1'$ -($2, 2'$ -ジメチルプロピレン)、 $1, 1'$ -シクロヘキシレン、 $1, 1'$ -シクロペンタデシレン、 $1, 1'$ -シクロドデシレンまたは $2, 2'$ -アダマンチレン、特に gem-アルキレン基である。しかし、不飽和基および全部または一部が炭素および水素以外の原子よりなる基も包含される。このような基の例には、 $2, 2'$ -ジクロロエチリデン、カルボニル、チオおよびス

(9)

素部分は、クロロ、ニトロ、アルコキシなどの置換基となり得、またチオ、スルホキシ、スルホン、エステル、アミド、エーテルおよびカルボニルのような連結基でもよい。しかし、大抵は、すべての A^1 基が炭化水素基である。

A^1 基が次式：



を有するのが好ましい。ここで A^2 および A^3 はそれぞれ二価の単環芳香族基であり、Y は 1 個または 2 個の原子で A^2 と A^3 を隔離する連結基である。式 III 中の自由原子価結合は通常、Y に対して A^2 および A^3 のメタまたはパラ位にある。このような A^1 成分は式 $HO-A^2-Y-A^3-OH$ のビスフェノールから誘導されることができ

る。式 III において、 A^2 および A^3 成分は非置換フェニレンまたはその置換誘導体となり得、具体的な置換基(1 個以上)にはアルキル、アルケニル(例えば架橋-グラフト可能成分、具体的にはビ

(8)

ルホンがある。入手しやすく、本発明の目的に特に適当であるとの理由で、式 III の基としては、ビスフェノール A から誘導され、Y がイソプロピリデンで、 A^2 および A^3 がそれぞれ *p*-フェニレンである、 $2, 2'$ -ビス(α -フェニレン)プロパン基が好適である。

式 I のポリカーボネート構造単位に加えて、重合体はジヒドロキシ芳香族化合物、例えば上記 A^1 成分に対応する化合物およびイソフタル酸およびテレフタル酸のような化合物から誘導されたジカルボン酸単位から誘導されたポリエステル単位を含有することができる。この種のポリエステル-ポリカーボネートも当業界で知られている。ポリカーボネートがよく用いられており、本発明の方法でスルホン化することにより特に適当であるので、以下主としてポリカーボネートに言及して説明する。しかし、これに代えてポリエステル-ポリカーボネートを用いるのも適当であることを理解すべきである。

本発明に従つてスルホン化することのできる

(10)

重合体は、一般に、重量平均分子量（ゲル透過クロマトグラフィで測定して）が約3,000,000以下、好ましくは約1,0000-100,000、もつとも望ましくは約20,000-80,000である。

本発明によれば、ポリカーボネートを三酸化イオウ-リン酸エステル錯体と反応させる。リン酸エステルは式IIで表わされ、Rは低級アルキルまたは低級アリール基（すなわち7個以下の炭素原子を含むもの）である。R成分の例には、メチル、エチル、ノ-プロピル、2-プロピル、ノ-ペンチルおよびフェニルがある。R基としては、炭素原子数4個以下のアルキル基、特に直鎖アルキル基が好ましく、エチル基がもつとも好ましい。

上述したリン酸エステルの三酸化イオウ錯体は、リン酸エステル/モル当り三酸化イオウノ-2モルを含み、周知である。トリフェニルホスフェートの場合、三酸化イオウの最初の部分が普通フェニル基のノ個以上をスルホン化してスルホフェニル基を生成する。大抵の場合、等モルの

(11)

される。脂肪族および脂環式物質、例えばヘキサン、ヘプタンおよびシクロヘキサンを用いることが可能だが、これらの物質は普通重合体を溶解しないので、表面のスルホン化が望ましい場合のみ単独で使用すべきである。このことは、例えば、重合体粒子を錯体と脂肪族溶剤の組合せ中に懸濁したスラリーを形成することによつて行うことができる。スルホン化をもつと完全にするには、（少なくとも一部が）少なくともノ種の塩素化脂肪族炭化水素、例えばクロロホルムまたはノ、2-ジクロロエタンよりなる溶剤が好ましい。所望に応じて、このような塩素化物質を、上述した種類の脂肪族炭化水素と併用してもよい。

本発明の方法の生成物は、遊離スルホン酸基を含むポリカーボネートである。これらの基は強酸性であるので、重合体を長期間貯蔵するか、極性溶媒に溶解すると、これらの基がカーボネート部分と反応し、重合体を分解（崩壊）する。遊離スルホン酸を一時的な短い時間単離したいのなら、重合体溶液をヘキサンのような非極性非溶剤

(13)

三酸化イオウ-リン酸エステル錯体は温和なスルホン化剤であるので、これらを用いるときには温度、圧力などの条件を厳しくする必要がある。

したがつて、三酸化イオウ対リン酸エステルのモル比が2：ノである錯体を用いるのが好ましい。以下に説明する手順と条件は、このような2：ノの錯体の使用例についてのものである。

スルホン化重合体の製造は、通常、単にポリカーボネートを三酸化イオウ錯体と、約ノ-50℃、好ましくは約20-40℃の温度で接触させることによつて行う。このような条件下では、錯体ノモルにつきノモルの三酸化イオウがスルホン化に利用されるだけで、残りは硫酸に変わられる。ポリカーボネートに対する錯体の割合は臨界的ではなく、当業界で周知のように、所望のスルホン化度を有する生成物を得るように調節することができる。

重合体および錯体に対し希釈剤を用いるのが好ましい。希釈剤はスルホン化に対して抵抗性でなければならず、従つて通常芳香族溶剤は除外

(12)

と組み合わせることにより、このことを実現できる。

長期の保存には、遊離スルホン酸を中和する必要がある。中和は、非水性溶媒、通常比較的非極性の有機液体、例えば前述したような溶剤の中で行う。時には、上記非極性液体を少量のより極性な溶剤、例えばアルコールまたはエーテルと組み合わせる必要がある。具体的な極性溶剤は、低級アルカノール、例えばエタノール、ノ-プロパノールおよび2-プロパノール、ならびにエーテル、例えばジオキサン、テトラヒドロフラン、エチレングリコールモノメチルエーテルおよびエチレングリコールジメチルエーテルである。

中和剤は、有機溶媒および重合体と相溶する塩基性化合物なら何でもよい。具体的な中和剤には、アミン、例えばトリエチルアミンおよびピリジン、ならびにカリウム、カルシウム、マグネシウム、銅および亜鉛のような金属の塩がある。亜鉛およびカリウムが金属として好ましい。上記塩中のアニオンも相溶性でなければならない。

(14)

具体的なアニオンは、 β -ジケトン、例えば2,4-ペンタンジオン、2,4-ヘキサンジオンおよびノ-フェニル-1,3-ブタンジオンの陰イオンである。酸性重合体置換基を中和するのにこのような β -ジケトンの金属塩を用いることは、本出願人の所有する係属中の米国特許出願第759/98号(1985年7月26日出願)に開示されている。

中和は、固体または溶液いずれかの中和剤を重合体に添加することにより行うのが好都合で、重合体は一般にスルホン化に用いた溶剤中の溶液として維持されるが、必要ならこの溶剤を他の溶剤に置き換えてもよい。普通かなり過剰量の、代表的には重合体のスルホン酸基/モル当り10-12モルの中和剤を用いる。中和反応は通常、約20-40℃の範囲内の適度な温度で行うのが好都合である。

中和の後、スルホン化ポリカーボネート塩を慣例の方法で単離することができる。このような単離法としては、溶剤の蒸発や非溶剤の添加による沈殿がある。

(15)

間続けた後、この錯体溶液を、固有粘度が(クロロホルム中25℃で測定して)0.60 dl/gであるビスフェノールAポリカーボネート100.5 g(構造単位に基づいて396ミリモル)を2 lの1,2-ジクロロエタンに溶解した溶液(室温)に加えた。かきまぜを30分間続けた後、20 mlの2-プロパノールを加え、さらに15.4 g(105ミリモル)の2,4-ペンタンジオン酸カリウムを加えた。さらに1時間かきまぜた後、1,2-ジクロロエタンを真空蒸留により除去した。残留物を8 lのメタノールに注いだところ、スルホン化ポリカーボネートのカリウム塩が沈殿した。生成物を濾過により集め、真空炉内で80℃で乾燥した。分析により、生成物が1.2%のイオウ(理論値0.62%)および1.43%のカリウム(理論値0.76%)を含有することがわかった。

実施例 2

実施例1の手順を繰返した。濾過して得た生成物を水で完全に洗って付随の塩を除去し、真空炉内で80℃で乾燥した。この生成物は固有

このようにして製造したスルホン化重合体はかなりの量の硫酸塩を同伴して含むことが多い。意図している最終用途に応じて、この重合体を極性液体、例えば水またはアルコールで完全に洗って上記塩の大部分を除去する必要がある。このような洗浄には抽出条件が得策なことが多い。洗浄後、スルホン化重合体は代表的には、約0.25-3.0%のイオウに相当するスルホネート含量を有する。用途によつては、例えば後述するようなポリカーボネート用の難燃剤として用いるには、塩の除去は不要である。

以下、本発明の方法を実施例により具体的に説明する。

実施例 1

まず、2:1三酸化イオウ-トリエチルホスフェート錯体を製造するために、34.5 g(4.8ミリモル)の三酸化イオウを塩酸中0℃で、3.65 g(20ミリモル)のトリエチルホスフェートを250 mlの1,2-ジクロロエタンに溶解した溶液にかきまぜながら滴加した。かきまぜを15分

(16)

粘度が0.45で、イオウ含量0.46%、カリウム含量0.61%であつた。

本発明の方法で製造したスルホン化ポリカーボネートは、従来周知のスルホン化ポリカーボネートと同じか類似の用途を有する。例えば、前記欧州特許出願第136,221号に記載のように、ポリカーボネート、ポリフェニレンオキサイド、飽和芳香族ポリエステルおよびポリエーテルイミドのような実質的に芳香族の重合体とアイオノマーエラストマーとの耐衝撃性改良ブレンドに対する帯電防止剤としてまた相溶化剤として有用である。後者の用途を下記の実施例によつて具体的に説明する。

実施例 3

下記成分からブレンドを製造する。

分子量15,500および固有粘度0.53 dl/gの2,2',6,6'-テトラメチルビスフェノールAポリカーボネート51.8部

「モンサント・ラストレックス(Monsanto Lustrex) HH-10/」、分子量約

(17)

(18)

106000 および固有粘度0.80dl/g(トルエン中25℃)の市販のステレンホモポリマー27.0部

—重合体中の単量体単位に基づいて約0.5モル%のスルホン酸基を有し、「ビスタロン(Vistalon)3708」というエクソン社(Exxon Corporation)から販売されている分子量約50000の市販のEPDMゴムから製造されたスルホン化EPDMゴムの亜鉛塩10.6部

—実施例1のスルホン化ポリカーボネート10.6部

—トリフェニルホスフェート2.7phr

—ステアリン酸亜鉛10.6phr

上記成分を配合し、ジャーミルで2時間混合し、2軸スクリュ押出機で押出して組成物を製造する。押出した材料を水で急冷し、ペレット化し、乾燥する。

本発明の方法により製造したスルホン化ポリカーボネートは、他の樹脂、特にポリカーボネ

ート樹脂用の難燃添加剤としても有用である。したがって、本発明の第2の実施態様は、主成分として少なくとも1種の芳香族ポリカーボネートおよび小割合の前述の通りに製造したスルホン化重合体を含有する難燃性樹脂組成物に関する。このような組成物は、他の周知の添加剤、例えば紫外線吸収剤、加水分解安定剤、色安定剤なども含有してよい。

本発明の樹脂組成物中のスルホン化ポリカーボネートの割合は、所望の難燃特性を付与し得るならば、臨界的でない。一般に約0.5-5.0重量%が適当である。

スルホン化ポリカーボネートの難燃剤としての用途を次の実施例により具体的に示す。

実施例 4

実施例1の組成物および主要量の対応する非スルホン化ポリカーボネートから数種のブレンドを製造した。すなわち、樹脂をジャーミルで1時間タンブル混合し、単軸スクリュ押出機で288℃、スクリュ速度30 rpmで押出した。押出物

019

を水で急冷し、ペレット化し、循環炉で80℃で乾燥した。乾燥ペレットを310℃で射出成形して、アンダーライターズ・ラボラトリーズ・プレッティンUL-74で規定の通りの試験片とし、その試験手順に従って可燃性について試験した。試験片は、5つの試験片の燃焼特性に基づいてV-0、V-1またはV-2と評価した。各等級の基準は次の通り。

V-0：着火炎の除去後の平均炎焼および/または燃焼光継続時間が5秒を越えず、脱脂綿を着火する粒子がどの試験片からも滴下しない。

V-1：着火炎の除去後の平均炎焼および/または燃焼光継続時間が25秒を越えず、脱脂綿を着火する粒子がどの試験片からも滴下しない。

V-2：着火炎の除去後の平均炎焼および/または燃焼光継続時間が25秒を越えず、脱脂綿を着火する炎焼粒子が試験片から滴下する。

020

試験手順では5つの試験片を試験しなければならない。1回目の燃焼では、各試験片はV-0の要件を満たさなければならない。次に2回目の燃焼にかけ、これで等級を決める。ある等級となるにはすべての試験片が基準に合格しなければならない、そうでなければ5つの試験片には最悪の試験片の等級がつく。そのほかに、着火炎の除去後25秒以上燃え続ける試験片は、本発明の目的から、試験に不合格とする。

本発明の組成物から得た結果を次表に示す。対照例は、難燃剤を含有しない非スルホン化ポリカーボネートであつた。

スルホン化樹脂 (%)	1回目燃焼 (秒)	2回目燃焼 (秒)	等級
対照	49	201*	不合格
0.5	17	7.2	V-1
1.0	15	4.2	V-0
2.0	11	2.4	V-0

* 炎焼滴下物

本発明の方法で製造したスルホン化ポリカーボネートの別の実施態様では、ポリカーボネート物品はその溶剤ではない媒体中で表面をスルホン化する。表面をスルホン化した物品を次に金属塩の溶液に浸漬してイオン交換反応を行い、金属のスルホン酸塩を得る。次に金属を還元し、極めて薄い金属層をこのポリカーボネート物品上に析出させることができる。

特許出願人ゼネラル・エレクトリック・カンパニー
代理人 (7630) 生 沼 徳 二

(23)